

高い分析が可能となつた。

今回の対象試料ではけい光X線分析法で問題となる試料のマトリックス効果はほとんど考慮する必要がなく、装置使用上の基本的問題について検討を行なつたものであるが、今後は高合金鋼を対象としてマトリックス効果の補正法などについて検討を加えていく予定である。

### 文 献

- 1) 河島, 常盤: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 1201
- 2) 鈴木, 新井, 沢田: 第1回応用スペクトロメトリ—東京討論会(1965. 11)講演
- 3) L. S. BIRKS: X-Ray Spectrochemical Analysis, Interscience Publishers, (1959), p. 55
- 4) W. J. CAMPBELL: Symposium on X-Ray & Electron Probe Analysis ASTM (1963), p. 55
- 5) H. NEFF: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963)

543.21:625.192.4.5:541.45  
:669.14.018.8:669.152426-194

## (212) アルセナゾⅢによるステンレス鋼中のジルコニウムの光度定量

八幡製鉄東京研究所

工博 神森大彦・○田口 勇・吉川建二

Photometric Determination of Zirconium in Stainless Steel with Arsenazo III

Dr. Ōhiko KAMMORI, Isamu TAGUCHI and Kenji YOSHIKAWA

### 1. 結 言

アルセナゾⅢはカルボキシアルセナゾなどとともニクロモトローブ酸のビスアゾ誘導体の代表的な呈色試薬で1961年 SAVVIN<sup>1)</sup>によつて報告されて以来、とくに4価の金属イオンの呈色試薬として広く用いられ始めている。しかし、この試薬を鉄鋼分析に用いた例はほとんどない<sup>2)</sup>ので著者らは鉄鋼分析法に適用する一連の研究を行ない、すでにジルコニウム<sup>3)</sup>、ウラン<sup>4)</sup>、ハフニウム<sup>5)</sup>、トリウム<sup>6)</sup>およびスカンジウム<sup>7)</sup>の定量法を確立した。この定量法の対象鋼種は主として炭素鋼だつたのでさらにステンレス鋼や合金鋼に適用する研究を開始した。本報ではステンレス鋼中のジルコニウム(0.0005~0.5%)を対象として検討をした結果をまとめた。

鉄鋼中のジルコニウムの光度定量法に用いられた呈色試薬はアリザリンS、キナリザリン、ピロカテコール・バイオレット、キシレノール・オレンジなど数多い<sup>8)</sup>がそのいずれもが呈色感度および呈色の選択性の点でまだ十分とは言えない。これらに比較してアルセナゾⅢは呈色感度が高く(分子吸光係数:145,000<sup>9)</sup>、かつ呈色の選択性は後述の実験結果からも明らかなように良好なので定量操作の単純化が可能である。

以上からアルセナゾⅢによるステンレス鋼中のジルコニウムの定量法を、前報で確立した硝酸法<sup>3)</sup>をもとにして検討し、定量法を確立した。

### 2. 装置および試薬

#### 2.1 装 置

(1) ベックマン分光光度計 DB 型(スリット幅:0.1 mm, 吸収セル:10 mm, 対照液:水)

(2) 東京光電製磁気水銀陰極電解装置 ANA-3(電解条件:励磁電流 4A, 電解電圧 10V, 電解電流10A)

#### 2.2 試 薬

(1) 標準ジルコニウム溶液(10 $\mu$ g Zr/ml):オキシ塩化ジルコニウム(三津和化学製, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O)3.550 gを過塩素酸(60%)20 mlに溶解し、白煙処理する。放冷後、硝酸(4+1)200 mlで1000 mlのメスフラスコに移し、水で標線までうすめる(この溶液の1 mlは約1mgのジルコニウムを含む)。この溶液の力価をEDTA容量法<sup>9)</sup>(PAN指示薬によるCu逆滴定法)にしたがつて定め、使用時に硝酸(1+5)でうすめて10 $\mu$ g Zr/mlの溶液とする。

(2) アルセナゾⅢ溶液(0.1%) : ドータイト・アルセナゾⅢ(同仁薬化製)1.00 gに水約500 mlを加え、水酸化ナトリウム溶液(1%)を用いて、溶液のpHを約7に調整したのちはげしく振とうして溶解し、水で1000 mlにうすめる。

(3) 尿素溶液(10%)

(4) 亜硝酸ナトリウム溶液(1%)

(5) ジルコニウム化合物:酸化ジルコニウムは昭和化学製を、炭化ジルコニウムと窒化ジルコニウムは CERAC製, 325メッシュ以下を使用した。

### 3. 定量条件の検討

#### 3.1 前報<sup>3)</sup>の検討のあらまし

(1) 測定波長 ジルコニウムとの錯体の吸収極大は665m $\mu$ 付近にあるので同波長を選定した。

(2) 呈色時の溶液 高酸性溶液中で呈色する。硝酸溶液中では塩酸溶液中よりも酸濃度の変化が吸光度に影響を与えないので硝酸溶液とし、濃度を硝酸(1+1)とした。ただし硝酸溶液では尿素を添加して退色を防止する必要がある。

(3) アルセナゾⅢ溶液添加量 0.1%溶液を10 ml添加すれば(全液量100 ml),吸光度の添加量依存性は小である。

(4) 呈色の安定性 吸光度は2 hr後も変わらず、呈色時に液温が20~50°Cまで変化しても一定の吸光度を示す。

(5) 共存元素などの影響 塩酸、硫酸およびフッ化水素酸は少量共存しても退色の原因となるが過塩素酸(60%)は約3 ml(呈色時,以下同様)まで許容しうる。鉄は15mgまで許容しうる。そのほか一般の鉄鋼に含まれる22元素(Al, As, B, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn)は0.02mg(AlとMnは0.1mg)まで調べたが共存の影響はなかつた。

#### 3.2 試料の分解

前報<sup>3)</sup>では主として炭素鋼を対象としているので以上の検討結果から、まず硝酸で加熱分解し、つづいてフッ化水素酸と過塩素酸で残渣処理を行なうことに定めた。しかしステンレス鋼を対象とする場合には硝酸のみによる分解は無理なので王水を用いることにした。ジルコニウム含有鋼に対して王水-フッ化水素酸-過塩素酸分解法を適用することはすでに佐藤ら<sup>10)</sup>が提案しているがステンレス鋼中にジルコニウムが酸化物、窒化物および炭化物で存在する場合にこの分解法で十分かどうかは検討する必要があつた。そこで市販のジルコニウム化合物の

Table 1. Determination of zirconium in commercial zirconium compounds by the proposed method.

Compound	Zirconium found ( $\mu\text{g}$ )	Zirconium calculated ( $\mu\text{g}$ )
ZrC	26 <sub>0</sub>	267
ZrC	33 <sub>2</sub>	340
ZrN	46 <sub>4</sub>	474
ZrN	49 <sub>5</sub>	506
ZrO <sub>2</sub>	55 <sub>7</sub>	556
ZrO <sub>2</sub>	56 <sub>2</sub>	575

一定量をはかりとり、次章の定量法にしたがつてジルコニウム量を定量して計算値と比較した。結果は Table 1 のとおりで定量値と計算値との間には大差が認められなかつた。以上からステンレス鋼中のジルコニウムを定量する場合の試料分解法はまず王水で加熱分解し、つづいてフッ化水素酸と過塩素酸で残渣処理を行なうことにした。なお、前項で述べたように硫酸は少量共存しても退色の原因となるので残渣処理にピロ硫酸カリウム溶融法<sup>11)</sup>は採用できない。

### 3.3 共存元素などの影響

3.1 に前報<sup>3)</sup>での検討結果をまとめた。ステンレス鋼中にはクロムやニッケルをはじめとして多数の元素が多量に共存するので再検討を行なつた。再検討はつぎの操作を基準の操作として行ない、ジルコニウム添加量 30 $\mu\text{g}$  に対して同定量値が  $\pm 1\mu\text{g}$  未満の誤差の場合、調べた元素などの影響は無視しうるとした。

操作 標準ジルコニウム溶液 3 ml (ジルコニウム量 30 $\mu\text{g}$ ) と共存元素の溶液の一定量を 100 ml のメスフラスコにはかりとり、硝酸 50 ml, 尿素溶液 (10%) 5 ml と水約 20 ml を加えてふりまぜ、室温まで水冷した。これにアルセナゾ III 溶液 (0.1%) 10 ml を加えて呈色させ、標線まで水でうすめたのちふりまぜる。この一部をとつて波長 665 $\text{m}\mu$  における吸光度を測定し、Fig. 1 の検量線からジルコニウム量を求める。

(1) クロム クロムは過塩素酸白煙処理によつて重クロム酸イオンになり、ジルコニウム-アルセナゾ III 錯体を酸化分解する。重クロム酸イオンの共存許容量は 0.1 mg (ただし、呈色後ただちに測定する必要がある。クロムに換算した値、以下同様) で、1 mg 以上共存するとほとんど呈色しなくなる。この影響を還元剤の添加によつて除去することを検討した。還元剤としては亜硝酸ナトリウム溶液 (1%) と過酸化水素水 (30%) を用いたが前者は 5 ml まで、後者は 1.5 ml まで共存しても影響しない。重クロム酸カリウム溶液の一定量を共存させ、以上の 2 種の還元剤のいずれかで還元したのち共存許容量を調べた。結果は 2 種の還元剤のいずれを使用してもクロムの許容量は 20 mg で差がなかつた。なお、それ以上の量では正誤差となつた。

(2) ニッケル 以上の 2 種の還元剤の共存の有無にかかわらず、30 mg までの共存は妨害しなかつたがそれ以上では正誤差を与えた。なお、ニッケルの溶液は金属ニッケルを硝酸で溶解して調製した。

(3) パナジウム 金属パナジウムを硝酸で溶解した

溶液と硝酸で溶解後さらに過塩素酸白煙処理をした溶液で検討した結果、1 mg の共存の影響は無視しうることがわかつた。しかしパナジウムとともに過酸化水素水 (30%) 0.5 ml を共存させると呈色は不安定となり、低値の原因となる。パナジウム 5 mg と過酸化水素水 (30%) 0.5 ml の場合にはほとんど呈色しなかつた。過酸化水素水 (30%) 0.5 ml 共存下におけるパナジウムの共存許容量は 0.1 mg であつた。亜硝酸ナトリウム溶液 (1%) 0.5 ml 共存下における許容量は 1 mg で同溶液の共存の影響はなかつた。なお、後者の場合でも 1 mg 以上の共存は正誤差となつた。

(4) チタン 金属チタンを塩酸に溶解し、さらに過塩素酸で白煙処理した溶液を用いて検討した。呈色時に 5 mg 共存しても影響せず、チタンとともに過酸化水素水 (30%) 0.5 ml を共存させても影響しなかつた。

(5) モリブデン モリブデン酸ナトリウム水溶液で検討した。1 mg の共存は妨害しないが 5 mg では若干低値を与える。

(6) タングステン タングステン酸ナトリウム水溶液で検討した。1 mg の共存は妨害しないが 5 mg では低値を与える。

(7) ニオブ 五酸化ニオブをピロ硫酸ナトリウムで融解したのち酒石酸溶液で抽出して調製した溶液で検討した。呈色後迅速に測定すれば 1 mg の共存の影響は無視しうることがわかつた。なお、酒石酸は共存が考えられる程度の量は許容しうるのでニオブ共存時に観察される若干の退色は酒石酸に起因するものではない。

(8) タンタル (7) のニオブの場合と同様であつた。ただし五酸化タンタルを用いた。

(9) アルミニウム 硝酸アルミニウム水溶液で検討した。100 mg の共存は妨害しなかつた。

## 4. 定 量 法

### 4.1 定量操作

以上の検討結果から定量操作をつぎのように定めた。

(1) 0.01~0.5% のジルコニウムの定量操作

試料 0.1 g を石英ビーカー (容量 100 ml) にはかりとり、王水 10 ml を加えて加熱分解し、さらにフッ化水素酸 (46%) 2 ml と過塩素酸 (60%) 10 ml を加えて残渣を溶解したのち濃厚な白煙が出るまで加熱をつづける。放冷後ビーカー壁を射水して洗浄したのち再び白煙が出るまで加熱する。この操作を 3 回ほど繰返して完全にフッ化水素酸を除去する。放冷後、硝酸 (4+1) 25 ml を加えて塩類を加温溶解する。放冷後、重クロム酸イオンの呈色が完全に消えるまで亜硝酸ナトリウム溶液 (1%) を滴加する。100 ml のメスフラスコに移し、標線まで水でうすめる。これから正しく 10 ml を別の 100 ml のメスフラスコに移し、硝酸 50 ml と尿素溶液 (10%) 5 ml を加えて約 80 ml まで水でうすめてよくふりまぜたのち室温まで冷却する。アルセナゾ III 溶液 (0.1%) 10 ml を加えて水で標線までうすめたのちよくふりまぜる。この 1 部を光度計の吸収セルにとり、波長 665 $\text{m}\mu$  付近における吸光度を水を対照液として測定する。あらかじめ 4.2 の操作にしたがつて作成してある検量線を用いて定量する。

(2) 0.0005~0.01% のジルコニウムの定量操作

Table 2. Determination of zirconium in mixed samples (base stainless steel : NBS 101d).

Analytical method	Zirconium added ( $\mu\text{g}$ )	Zirconium found ( $\mu\text{g}$ )
4·1(2)	0·0	0·0
〃	5·0	5·5
〃	15·0	15·3
〃	40·0	40·3
4·1(1)	0·0	0
〃	150	150
〃	300	302

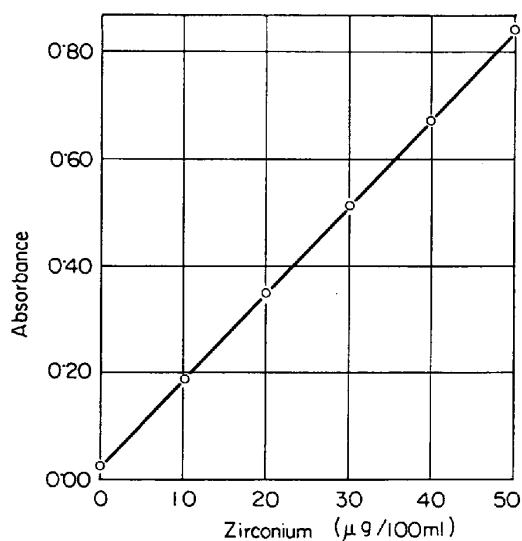


Fig. 1. Calibration curve for zirconium.

Wavelength : 665m $\mu$   
 Cell : 10 mm,  
 Reference solution : water

試料 0.1 g を石英ビーカー (容量 100 ml) にはかりとり、(1)の操作にしたがつて分解し、過塩素酸溶液とする。ただし、過塩素酸の残存量は約 3 ml とする。水約 30 ml を加え、磁気水銀陰極電解装置を用いて 20 min 間電解したのち約 30 ml 以下まで濃縮し、硝酸 20 ml を加えて加温する。室温まで冷却後、100 ml のメスフラスコに移し、硝酸 30 ml と尿素溶液(10%)5 ml を加える。以下、(1)の操作にしたがつて呈色させ、吸光度を測定して定量する。

4.2 検量線作成操作

標準ジルコニウム 0~5 ml (ジルコニウム量 0~50  $\mu\text{g}$ ) を 100 ml のメスフラスコにはかりとり、硝酸 50 ml と尿素溶液 (10%) 5 ml を加えて約 80 ml まで水でうすめてよくふりまぜたのち室温まで冷却する。以下、4.1(1)の操作にしたがつて呈色させ、吸光度を測定し、吸光度とジルコニウム量との関係線を作成して検量線とする。Fig. 1 はその一例である。

5. 定量例

ジルコニウムの標準値が示されているステンレス鋼の標準試料は見あたらずなかつたのでステンレス鋼 (NBS 101d, Co 0.058, Cu 0.184, Cr 18.86, Mn 0.739, Mo 0.110, Ni 9.05, Si 0.471, Sn 0.009, V 0.049, P 0.020, C 0.056, N 0.024, S 0.016各%) 0.1 g

に標準ジルコニウム溶液の一定量を加えて調製した混合試料を 4.1 の定量操作で分析した。結果は Table 2 に示すとおりでジルコニウムの添加量と定量値はほぼ良好に一致した。

6. 結 言

ステンレス鋼中の 0.0005~0.5% のジルコニウムの定量法としてアルセナゾ III による光度定量法を検討した。前報<sup>3)</sup>の硝酸のみによる試料分解法を王水による方法に改め、さらにクロムの妨害を除去するために亜硝酸ナトリウム還元法を加えて定量法を確立した。0.01~0.5% のジルコニウムは約 30 min 間で、0.0005~0.01% のジルコニウムは磁気水銀陰極電解法を併用するので約 60 min 間でそれぞれ定量できる。

文 献

- 1) S. B. SAVVIN: Talanta, 8 (1961) p. 673
- 2) S. B. SAVVIN, D. S. KADANER and A. S. RYABOVA: Zh. Analit. Khim. 19 (1964), p.561
- 3) 神森, 田口, 小宮: 分化, 14 (1965), p. 106
- 4) 神森, 田口, 吉川: 同誌, 14 (1965), p. 111
- 5) 神森, 田口, 小宮: 同誌, 14 (1965), p. 249
- 6) 神森, 田口, 吉川: 同誌, 14 (1965), p. 548
- 7) 神森, 田口, 吉川: 同誌, 15 (1966), p. 458
- 8) 池上, 神森, 田口: 学振製鋼提出資料19委8265 (1966)
- 9) 上野: キレート滴定法 (南江堂), p. 326 (1962)
- 10) 佐藤, 榊: 学振製鋼提出資料19委7101 (1963)
- 11) 日本工業規格 JIS G 1232-1963

669.14-155.2:669.15:2640.179

(214) Mn-Cr肌焼鋼の諸性質について

山陽特殊製鋼

工博 結城 晋・梶川 和男  
 坂上 高志・○佐藤 紀男

The Properties of Mn-Cr Case Hardening Steels

Dr. Susum YŪKI, Kazuo KAJIKAWA  
 Takashi SAKAGAMI and Norio SATO

1. 緒 言

最近の自動車業界を中心とする材料のコスト低減の傾向が特に強まり、自動車用ギヤその他に用いられる低合金肌焼鋼についてもより安価な鋼種が要望され、Mn-Cr を主体とした代用鋼の検討が再燃している。この系統の鋼種には 20MnCr 5, 16MnCr 5, その他国内でも 1, 2 見られ、各種試験報告があるが<sup>1)~3)</sup>、ここでは現用 SCM 21 級の代用鋼として考えられた Mn-Cr 肌焼鋼について報告する。この鋼種は Mn 1%, Cr 1% であり、比較的 Mn 量を低く押えて、地疵、介在物などに対する影響も考慮し、浸炭に対する Cr の影響、SCM 21 に相当する焼入性という点のかねあいから考えられた。また、肌焼鋼では快削性が非常に重要な要素となるので同鋼種に鉛を添加した快削鋼についても同時に検討した。含鉛鋼の被削性の向上については、実用的に広く用いられており明らかであるが、その他粒度におよぼす影響<sup>4)</sup>など Mn を上げた場合不利な点<sup>5)</sup>を補うような利